

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-338218

(P2003-338218A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003. 11. 28)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 B 1/22

識別記号

F I

H 0 1 B 1/22

データベース (参考)

A 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-145731 (P2002-145731)

(22) 出願日 平成14年5月21日 (2002. 5. 21)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 足立 史哉

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

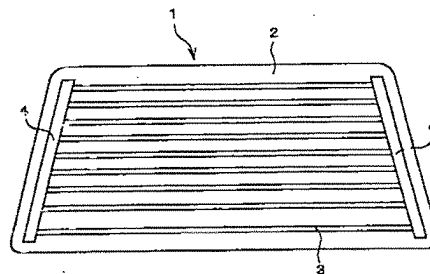
Fターム (参考) 5G301 DA03 DA33 DA42 DB01

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 SiO_2 (シリカ) により濃色化された防曇熱線をさらに暗色化できる自動車ウインドウの防曇熱線の導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 導電性ペーストは、銀粉末と、硫黄含有有機化合物と、シリカ粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】銀粉末と、硫黄含有有機化合物と、シリカ粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有することを特徴とする自動車ウインドウの防曇熱線用の導電性ペースト。

【請求項2】前記硫黄含有有機化合物の硫黄成分が、銀粉末100重量部に対して0.02重量部～0.2重量部含まれていることを特徴とする請求項1に記載の導電性ペースト。

【請求項3】前記シリカ粉末の比表面積が、 $150\text{ m}^2/\text{g} \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の導電性ペースト。

【請求項4】前記ガラスフリットのガラス転移温度が、 $350^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項3に記載の導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス基板上に印刷・焼成し、自動車ウインドウの防曇用の熱線として使用される導電性ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車のウインドウには曇り止め対策としてガラス上に導電性ペーストを焼き付けたもの（以下、厚膜電極（防曇熱線）とする）が使用されている。この厚膜電極は、通電することにより発熱し、自動車ウインドウの防曇機能と、車外より見た電極縁条部の色の意匠性を持ち合わせている。

【0003】従来より、厚膜電極裏面の発色を暗色化させるための添加剤として、V、Mn、Fe、Co等の金属およびそれらの酸化物を使用した例（特開平5-290623号公報）や、Cr、Rhの酸化物を使用した例（特開平9-92028号公報）がある。

【0004】しかし、上記金属および酸化物の使用は、導電成分である銀と部分的に低融点の塩を形成することによる発色のムラ、焼成後、酸化物として一緒に厚膜電極の焼成面上に浮き出すことで、はんだ濡れを阻害し端子接合強度が低下する、あるいは高価であるなど、使用しづらいという問題があった。

【0005】この問題に対して、本発明者らは、特開2000-48643号公報において、微粉の SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等を用い、厚膜電極裏面の発色性の濃色化を達成した。

【0006】なお、本発明者らは、シリカを添加することにより、下記のメカニズムにより濃色化（暗色化）することを見出している。

【0007】一般に、ガラス基板上に銀電極を焼成したときに、界面の着色は電極から拡散した銀イオンが Sn^{4+} などにより還元され銀コロイドとなることで呈色する。

【0008】シリカ粉末は、熔融したガラス中にシリカ

が溶解する段階で、珪酸を生成し、これにより熔融したガラスフリットへの銀の溶解量が増加し、熔融したガラスフリットを媒体としたガラス基板への銀の拡散量が増加し、ガラス基板の発色部分の銀コロイド量が増量する。これにより、厚膜電極裏面の発色がより暗色化する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年市場では防曇熱線の車外視色に対するさらなる暗色化の要求がある。

【0010】そこで本発明は、発明者らが見出した SiO_2 （シリカ）により濃色化された防曇熱線の車外視色をさらに暗色化できる自動車ウインドウの防曇熱線用の導電性ペーストを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の導電性ペーストは、上記の課題を解決するために、銀粉末と、硫黄含有有機化合物と、シリカ粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有する自動車ウインドウの防曇熱線用の導電性ペーストである。

【0012】上記の構成によれば、硫黄含有有機化合物を含んでいるため、導電性ペーストの焼成の際に、銀と硫黄とが反応して硫酸銀を生成する。この硫酸銀は、ガラスフリットへの銀の拡散を補助し、さらに、ガラス基板への銀の拡散を増加させる働きと、ガラスフリットを黒色に変色させる働きとで、防曇熱線の発色を暗色化することができる。従って、ガラス基板を通して、すなわち、自動車ウインドウを車外より見た時の防曇熱線車外視色の暗色化を効率良く達成できる。

【0013】また、前記硫黄含有有機化合物の硫黄成分は、銀粉末100重量部に対して0.02重量部～0.2重量部含まれていることが好ましい。これにより、防曇熱線車外視色の暗色化をより確実に達成することができる。

【0014】また、前記シリカ粉末の比表面積は、 $150\text{ m}^2/\text{g} \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これにより、焼成過程で、シリカ粉末の一部がガラスフリットに溶け込み、銀の溶解を促進することにより防曇熱線車外視色の暗色化をより一層向上（明度値の低下）させることができる。

【0015】また、前記ガラスフリットのガラス転移温度は、 $350^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。これにより、焼成工程におけるガラスフリットの流動が十分となり、形成された防曇熱線とガラス基板との界面に偏析するガラス量を確保することができる。従って、防曇熱線電極からのガラス基板への銀の拡散量を確保できるので、銀コロイドによる暗色化効果を発揮することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態にかかる導

電性ペーストが使用される自動車のウィンドウは、リアウィンドウを例にとると、図1に示すように、ガラス基板1の表面に形成されたスズ被膜2上に、複数の防曇熱線（導電線条部、厚膜電極）3およびバスバー（厚膜電極）4、4が形成されている。このバスバー4、4はそれぞれガラス基板1の両端部に形成されている。また、各防曇熱線3はバスバー4、4と接続され、互いに略平行になるように形成されている。上記バスバー4、4、防曇熱線3は、本発明の導電性ペーストを所定のパターンにしたがって印刷し、焼き付けることにより形成される。

【0017】上記ガラス基板1は、この導電性ペーストが焼き付けられたガラス基板1の面が、自動車の車内側となるように装着されて、リアウィンドウとなる。そして、リアウィンドウ（ガラス基板1）が曇った場合には、バスバー4、4間に電圧を印加し、防曇熱線3に電流を流し、防曇熱線3を発熱させる。そして、上記防曇熱線3の発熱によって、ガラス基板1の曇りが除去され、防曇機能が発揮される。つまり、これら防曇熱線3およびバスバー4により、熱線ヒータを形成している。さらに、ガラス基板1は、ガラス基板1を通して、すなわち自動車リアウィンドウを車外より見たときの導電線条部（ガラス基板1において防曇熱線3が形成された部位）が暗色化されており、意匠性に優れている。

【0018】なお、本発明の導電性ペーストが使用される自動車のウィンドウは、リアウィンドウに限定されるものではなく、例えばサイドウィンドウなどにも使用することができる。

【0019】以下、本発明にかかる導電性ペーストについて、より詳細に説明する。

【0020】本発明にかかる導電性ペーストは、銀粉末と、硫黄含有有機化合物と、シリカ（ SiO_2 ）粉末と、ガラスフリットと、有機質ワニス（有機ビヒクル）とを含有している。

【0021】上記銀粉末の平均粒径は、導電性ペーストの印刷性を考慮して、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ が特に好ましい。印刷性や焼結性を良好にコントロールするために、銀粉末として、平均粒径の異なる銀粉末やフレーク状の銀を2種類以上混合して用いてもよい。

【0022】上記硫黄含有有機化合物は、官能基および骨格中に硫黄を含むものであり、チオール基、チオエステル基、ジスルフィド基、チオエーテル基等を挙げることができる。また、この硫黄含有有機化合物の成分中に金属を含んでもよい（例えば、有機金属化合物）。

【0023】硫黄は、焼成中に銀と反応し、硫酸銀を生成することで、ガラスフリットへの銀の拡散を補助し、さらに、ガラス基板への銀の拡散を増加させる働きと、ガラスフリットを黒色に変色させる働きとで、併せて発色の暗色化に寄与する。上記硫黄含有有機化合物として

は、硫化バルサム、硫黄を含有する金属レジネート等が挙げられる。

【0024】上記シリカ粉末は、車外から見た導電線条部の車外視外観色を暗色化するものである。このシリカ粉末としては、その比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ のものが最適である。これは、焼成過程で、シリカ粉末の一部がガラスフリットに溶け込み、銀の溶解を促進することにより暗色化の向上（明度値の低下）に貢献する。従って、上記シリカ粉末としては、結晶性のものよりも、非晶質の方がガラスに溶解し易く好ましい。

【0025】上記ガラスフリットのガラス転移温度は、通常自動車のウィンドウ材として用いられるソーダライムシリカガラスの軟化点（約 730°C ）よりも低い温度の $350^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ であることが好ましい。これにより、より確実に暗色化を達成することができる。ガラスフリットのガラス転移温度が高いと、ガラスの濡れが不十分となり、発色の暗色化の低下および端子強度の低下の原因となる。そして、具体的な材料としては、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の低融点ガラス等を用いることができる。

【0026】上記有機質ワニスは、バインダー機能を有する有機質樹脂を溶媒に溶解したものであり、導電性ペーストに印刷性を付与できるものであれば特に限定されるものではない。上記有機質樹脂としては、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂およびフェノール樹脂からなる群より選ばれた1種以上の有機質樹脂を用いることができる。また、上記溶媒としては、 α -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ジアセトンアルコールおよびメチルイソブチルケトンからなる群より選ばれた1種以上の溶媒を用いることができる。

【0027】なお、本発明の導電性ペースト中には、必要に応じて、ニッケル粉、酸化物粉、ロジウム等の抵抗値調整成分を含有させてもよい。

【0028】

【実施例】銀粉末、ガラスフリット、有機質ビヒクル、シリカ粉末および硫黄含有有機化合物を混合、三本ロールミルにて分散処理することで導電性ペーストを作製した。

【0029】本実施例において、上記導電性ペーストの試料（後述する実施例1、2の試料1～30）は、銀粉末75重量%、ガラスフリット5重量%、シリカ1重量%、有機質ビヒクル19重量%を基本構成とし、硫黄含有有機化合物を添加した量の分を、有機質ビヒクル量を減らすことで調整した。なお、硫黄含有有機化合物の添加量は、含まれる硫黄成分の量（硫黄含有量）により規定した。また、表1、2における硫黄含有量は、銀粉末

100重量部に対する重量部数である。

【0030】この導電性ペーストを用いてガラス基板上に厚膜電極（導電線条部）を形成し、このガラス基板における暗色化の度合いについて測定した。以下に暗色化の尺度とする L^* （明度）の測定方法を説明する。

【0031】暗色化の尺度として L^* （明度）を採用し、 L^* が30以下の水準を暗色化の好ましい基準とした。上記のように作製した導電性ペーストを、表面にスズ被膜が形成されているスライドガラス基板（ソーダライムガラス、260mm×760mm×1.4mm）に、長辺が20mm、短辺が10mmの長方形となるように印刷し、150℃で10分間乾燥した後、640℃で1分間（in-out 5分）の条件で焼成して厚膜電極（導電部）を形成した。その厚膜電極の裏面（ガラス基板を通して見える厚膜電極の面）に対し、800nm～300nmの波長領域の反射光を測定することにより

L^* を求めた。 L^* の測定には、UV-2400（島津製作所）を使用した。

【0032】以下に、実施例および比較例にて詳細に説明する。

【0033】〔実施例1〕本実施例では、導電性ペーストにおける、添加したシリカ粉末の比表面積と、硫黄含有量とによる濃色化の効果を検討した。濃色化の好ましい領域は明度指数（ L^* 値）にて30以下である。

【0034】本実施例におけるシリカ粉末の比表面積と硫黄含有量との組み合わせにおける明度指数 L^* についての測定結果を表1に示す。なお、表1において、試料番号に*を付したものは、本発明の範囲外のもの、または、本発明において好ましい範囲とされた条件の少なくとも1つを欠くものである。

【0035】

【表1】

試料	硫黄含有量 〔重量部〕	シリカ比表面積 〔m ² /g〕	明度指数 L^*
*試料1	0.0	50	42
*試料2	0.0	150	29
*試料3	0.0	300	28
*試料4	0.02	50	38
試料5	0.02	150	26
試料6	0.02	300	26
*試料7	0.04	50	36
試料8	0.04	150	24
試料9	0.04	300	22
*試料10	0.2	50	33
試料11	0.2	150	20
試料12	0.2	300	19
*試料13	0.5	50	33
*試料14	0.5	150	24
*試料15	0.5	300	22
*試料16	0.0	400	ペーストのチクソ性が高くなり 印刷性が低下する
*試料17	0.02	400	
*試料18	0.04	400	
*試料19	0.2	400	
*試料20	0.5	400	

【0036】試料1～3は、硫黄含有量が0重量部の導電性ペーストであり、これは先行技術に該当し、本発明との比較のために記載した。

【0037】上記試料1～3に対して、試料4～6では、硫黄成分を0.02重量部含んでおり、硫黄を含んでいない場合と比べて、厚膜電極の濃色化の効果が得られている。さらに、試料7～9のように硫黄の含有量を増やし、0.04重量部以上にすることにより、さらに

濃色化の効果が向上していることがわかる。

【0038】しかしながら、試料13～15のように硫黄を0.5重量部以上添加すると、電極周囲に銀が拡散するため、電極パターンの周囲まで銀コロイドによる発色が拡散される現象が生じて、外観不良となる場合が発生し、好ましくない。従って、導電性ペーストにおける硫黄の含有量は、銀粉末100重量部に対して、好ましくは0.02重量部以上、0.2重量部以下である。

【0039】また、試料1、4、7、10、13は、シリカ粉末の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ であり、厚膜電極の濃色化への効果（着色効果）は乏しいことがわかる。これは、シリカ粉末の粒径が粗く、シリカ粉末のガラスフリットへの溶解性が低いことに起因する。

【0040】一方、試料16～20は、シリカ粉末の比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ であり、シリカ粉末の吸油量が高くペーストのチクソ性が高くなり、印刷時にスクリーンのメッシュ痕が残りにやすくなる。このような塗布形状となると、メッシュ痕の凹部分が薄くなり、焼成時に電極切れを生じるため、好ましくない。

【0041】従って、シリカ粉末の比表面積は、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0042】〔実施例2〕本実施例では、導電性ペーストにおけるガラスフリットのガラス転移温度による濃色化の効果について検討した。

【0043】本実施例では、上記実施例1において良好な着色効果が得られたシリカ比表面積と硫黄含有量との組み合わせ（ $150\text{ [m}^2/\text{g}]/0.04\text{ [重量部]}$ および $300\text{ [m}^2/\text{g}]/0.2\text{ [重量部]}$ ）に対して、ガラスフリットのガラス転移温度 T_g を異ならせた導電性ペーストを焼成した厚膜電極の明度指数 L^* を測定した。その結果を表2に示す。なお、表2において、試料番号に*を付したものは、本発明の好ましい範囲から外れたものである。

【0044】

【表2】

試料	シリカ比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$ ／硫黄含有量 [重量部]	ガラス転移温度 T_g $[\text{℃}]$	明度指数 L^*
試料21	150/0.04	350	25
試料22	150/0.04	450	24
試料23	150/0.04	550	24
試料24	150/0.04	600	28
*試料25	150/0.04	700	37
試料26	300/0.2	350	26
試料27	300/0.2	450	22
試料28	300/0.2	550	23
試料29	300/0.2	600	28
*試料30	300/0.2	700	33

【0045】表2より、 T_g が 700℃ になると、シリカの比表面積および硫黄含有量に無関係に明度指数 L^* が上がり、形成された厚膜電極の発色が薄くなることを示している。

【0046】これは、導電性ペーストの焼成がソーダライムガラス基板の軟化点温度（ 730℃ ）以下、本実施例では 630℃ で行われたため、ガラスフリットの流動が不十分となり、形成された厚膜電極とガラス基板との界面に偏析するガラス量が減少することに起因する。これにより、ガラス基板への銀の拡散量が低下し、銀コロイドによる着色が抑制されるためである。

【0047】従って、ガラスフリットのガラス転移温度 T_g は、導電性ペーストの焼成温度（ $640\text{℃}\sim 700\text{℃}$ ）より低い必要があり、 350℃ 以上、 600℃ 以下であることが好ましい。

【0048】なお、上記試料1～20について、比抵抗値およびリード端子とはんだ付けした後の端子接合強度を測定したが、いずれの試料においても、比抵抗値は、 $3.0\mu\Omega\cdot\text{cm}\sim 4.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ を示し、端子接合

強度は 15 N 以上となり、実用上問題ない結果が得られた。

【0049】

【発明の効果】本発明の導電性ペーストは、以上に、銀粉末と、硫黄含有有機化合物と、シリカ粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有する自動車ウインドウの防曇熱線用の導電性ペーストである。それゆえ、自動車ウインドウを車外から見た時の防曇熱線（導電線条部）のさらなる暗色化を達成することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電性ペーストを用いて形成した導電線条部を有する自動車のリアウインドウを示す平面図である。

【符号の説明】

- 1 自動車用ガラス基板
- 2 スズ被膜
- 3 防曇熱線（導電線条部、厚膜電極、導電部）
- 4 バスバー

【図1】

